

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-219706

(43) 公開日 平成6年(1994)8月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/38				
B 0 1 J 19/00	A	9151-4G		
C 1 0 G 35/04		6958-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-10724

(22) 出願日 平成5年(1993)1月26日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 梶原 敏雄

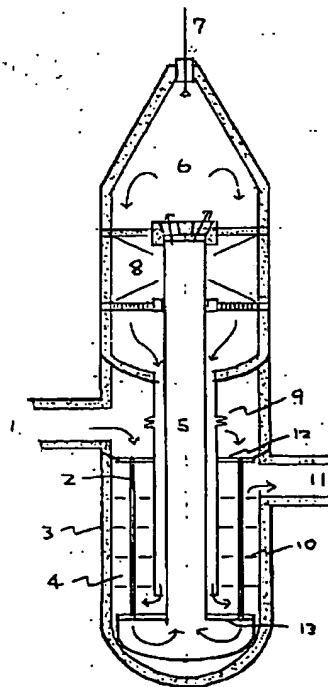
新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

(54) 【発明の名称】 断熱リホーマー反応器

(57) 【要約】

【構成】炭化水素と水蒸気の混合ガスより一次改質反応を行い、次に酸素含有ガスを加えて部分酸化の後二次改質反応を行い、得られた高温ガスを一次改質反応の加熱源に用いる断熱リホーマー反応器において、燃焼室および二次改質触媒層を反応器の上部に設置し、二次改質ガスをペロー管を用いて一次改質反応の熱交換室の下部に導入する。

【効果】燃焼室等の設計が非常に有利であり、反応器内部でのシールが完全に行われ、大型装置のみならず小型装置にも適した反応器である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素と水蒸気の混合ガスより一次改質反応を行い、次に酸素含有ガスを加えて部分酸化の後二次改質反応を行い、得られた高温ガスを一次改質反応の加熱源に用いる断熱リホーマー反応器において、(a) 堅型円筒状反応器の上部に酸素含有ガスを供給して部分酸化を行う燃焼室、(b) 燃焼室の下に二次改質触媒を有する固定触媒層、(c) 反応器の中部に炭化水素と水蒸気の混合ガスを供給するノズルと二次改質ガスを排出するノズル、(d) 反応器の下部に一次改質触媒を有する反応管群からなる熱交換室、(e) 反応器の内部に二次改質ガスを熱交換室の下部に供給するペロー管を有し、原料の炭化水素と水蒸気の混合ガスを一次改質触媒を有する反応管に導入し、得られた一次改質ガスを燃焼室に導入して部分酸化および二次改質反応を行った後、一次改質反応の加熱源に供することを特徴とする断熱リホーマー反応器

【請求項2】酸素含有ガスに原料の炭化水素の一部を混合して燃焼室に供給する請求項1記載の断熱リホーマー反応器

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメタンや天然ガス等の炭化水素より改質ガスを製造するリホーマー反応器に関する。詳しくは炭化水素の水蒸気改質反応により、水素製造装置、メタノール製造装置、或いはアンモニア製造装置の原料となる改質ガスを製造する断熱リホーマー反応器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素は将来のクリーンエネルギーとして、またメタノールは低公害で輸送が容易な安価な燃料として大量に使用するために、熱効率がよく大量のガスを処理する大型装置の開発が要請されている。このような大型の水素製造装置やメタノール製造装置等の開発において最も問題となるのは天然ガスより改質ガスを製造するガス改質装置の大型化であり、従来の水蒸気改質装置では改質炉で反応管を外熱する方式であるため、例えばメタノール製造装置では1500～2000T/Dが大型装置の限界となっている。

【0003】大型装置におけるガス改質装置として、水蒸気改質と部分酸化を組み合わせる方式が最近注目されている。これは天然ガスと水蒸気を混合して一次改質反応を行った後、酸素を加えて部分酸化と二次改質反応を行い、得られた高温のガスを一次改質反応の加熱源とするものである。この方式は特公昭50-20959号に記載されている如く、単一反応器を用い他から熱を供給することなく高压の改質ガスを得ることができ、従って高压の水素を容易に製造できる。またメタノールやアンモニア製造装置では改質ガスの圧縮機を用いて昇圧することなく、いきなり合成反応を行うことができる。更に反応管

を外熱する改質炉を用いる必要が無いので、高压下で改質反応が行われるので装置の大型化が容易である。

【0004】このように一次改質反応と二次改質反応を行う自己熱交換型反応器（以下、断熱リホーマーと称する）については、特開昭60-186401号、特開平1-261201号、特開平2-18303号等に具体的な構造が示されており、また特開平2-3614号には断熱リホーマーを用いたメタノール製造プロセスが示されている。

【0005】すなわち特開昭60-186401号は、反応器の上部に一次改質反応を行う熱交換室、中部に二次改質触媒層、下部に燃焼室を有し、一次改質ガスは二次改質触媒層の中心部にある配管を通過して燃焼室に入り、反応器の底部より供給される酸素含有ガスと混合して部分酸化が行われたのち二次改質触媒との接触し、得られた高温の二次改質ガスが熱交換室で反応管の加熱を行うものである。この反応器は燃焼室において耐火アーチで二次改質触媒層の重量を支える構造となっているが、燃焼室の温度が1300℃以上となるのでアーチ構造の設計が困難であること等の課題がある。

【0006】特開平1-261201号は改質反応管を二重管とし内管に酸素含有ガスを通して反応管の下部で部分酸化と二次改質反応を行うものであり、多数の二重管において改質ガスと酸素含有ガスを均一に通過させることが困難であることから大型装置での採用が困難である。また特開平2-18303号は一次改質管群の下部に燃焼室と二次改質触媒層の容器を吊り下げる反応器である。この反応器においては燃焼室が高温となるので耐火性のキャストブルで内張する必要がある、相当の重量を有することから大型化が難しい。

【0007】特開平2-3614号には一次改質反応管を二重管とし、一次改質ガスが内管を通過して二次改質反応器に導入するフローが示されている。これは一次改質反応器と二次改質反応器を別個に設けるものであり、一次改質反応管の内管を通過することにより二次改質反応器に導入される温度が低下するので酸素含有ガスの使用量が增大すること、またこれにより一次改質反応管の上部の温度が上昇することから熱回収量が減少すること、更に二重管を有する管板を用いて高温ガスをシールする必要があるので装置が複雑となり大型化が困難であることが課題として挙げられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の断熱リホーマー反応器は上記の如き種々の課題を有しており、大型メタノール装置に好適なものは未だ見出されていない。発明者は先に特開平4-154601号において、改良型として上部よりフローに従って、一次改質反応を行う熱交換室、燃焼室および二次改質触媒層を連続的に配置し、二次改質ガスを熱交換室の下部に導入する反応器を提案した。

【0009】この反応器は、①反応器で最も高温となる燃焼室の耐火アーチ構造に触媒等の重量が加わらず、自

3

重のみの強度で良いことや、②反応ガスが一次改質反応管および二次改質触媒層に対して下向きに流れるので触媒の流動化を懸念すること無しに線速を上げることができ、塔径を小さくできること等の利点がある。しかしながらこの反応器では、①酸素含有ガスの供給管が一次改質反応の熱交換室を通過しなければならず、バーナーの設計・製作上に難点があり、また②反応器の保守のために該供給管を取外す必要があることから、該供給管を固定してシールすることができないので熱交換室とのシール部においてガス漏れの恐れがある等の課題を有する。本発明の目的は、反応器の製作および保守が容易であり、内部でガス漏れ等が無く、大型メタノール装置にも対応できるような断熱リホーマー反応器を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者は上記の如き課題を有し大型化が困難な断熱リホーマー反応器について鋭意検討した結果、燃焼室および二次改質触媒層を反応器の上部に設置し、二次改質ガスをペロー管を用いて下部にある一次改質反応の熱交換室に導入するようにすれば、燃焼室等の設計が非常に有利であり、反応器内部でのシールが完全に行われるようになり、大型装置のみならず小型装置にも適した反応器が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち本発明は、炭化水素と水蒸気の混合ガスより一次改質反応を行い、次に酸素含有ガスを加えて部分酸化の後二次改質反応を行い、得られた高温ガスを一次改質反応の加熱源に用いる断熱リホーマー反応器において、(a) 堅型円筒状反応器の上部に酸素含有ガスを供給して部分酸化を行う燃焼室、(b) 燃焼室の下に二次改質触媒を有する固定触媒層、(c) 反応器の中部に炭化水素と水蒸気の混合ガスを供給するノズルと二次改質ガスを排出するノズル、(d) 反応器の下部に一次改質触媒を有する反応管群からなる熱交換室、(e) 反応器の内部に二次改質ガスを熱交換室の下部に供給するペロー管を有し、原料の炭化水素と水蒸気の混合ガスを一次改質触媒を有する反応管に導入し、得られた一次改質ガスを燃焼室に導入して部分酸化および二次改質反応を行った後、一次改質反応の加熱源に供することを特徴とする断熱リホーマー反応器である。

【0012】本発明の反応器において原料の炭化水素と水蒸気の混合ガスは反応器の中部より供給される。この炭化水素には通常メタンを主成分とする天然ガスが用いられるが、立地条件によりLPGやナフサ等も用いられる。また原料の原単位を改善するために炭化水素と共に合成系よりのバージガスを混合することが行われる。一次改質触媒には通常ニッケル系触媒が用いられるが、改質触媒の活性低下を避けるために原料の炭化水素は予め脱硫しておく必要がある。炭化水素とスチームの混合ガスのスチーム／カーボン比が通常 2.0～3.5 程度となる

4

ように水蒸気を使用され、400～600℃に予熱して反応器に供給する。

【0013】原料の炭化水素と水蒸気の混合ガスは反応器の中部に設けられたノズルから導入されて、一次改質触媒が充填された多数の反応管の上部より供給され、高温の二次改質ガスにより加熱されながら一次改質反応が行われる。この一次改質反応は、圧力50～150kg/cm²G、温度500～800℃で反応が行われ、一次改質反応管出口で700～800℃となる。断熱リホーマーでは一次改質反応管内と管外の圧力差が小さいので改質反応圧を高めることができ、前述の如く高圧の水素が容易に得られ、改質ガス圧縮機を使用せずにメタノールやアンモニア合成反応に供することができる。また大型化が容易である。

【0014】一次改質反応管を出たガスは、次に燃焼室において酸素含有ガスと混合され、部分酸化反応が行われる。一次改質ガスを燃焼室に供給する方法としては、反応器の内部に一次改質ガスの上昇管を設ける方法と、反応器の底部に一次改質ガスの取出管を設置して外部配管により反応器の頂部から燃焼室に導入する方法がある。内部に上昇管を設ける場合には、二次改質ガスを熱交換室の下部に供給するペロー管との二重管が用いられる。断熱リホーマーにおける酸素含有ガスとしては水素製造やメタノール製造の場合には高純度の酸素ガスが通常用いられ、アンモニア製造の場合には空気が用いられる。酸素含有ガスの使用量は原料炭化水素の組成や供給温度等により異なり、断熱リホーマーの熱収支により決定される。

【0015】なお必要に応じて酸素含有ガスと共に原料の炭化水素の一部を燃焼室に導入することや、燃焼室の温度制御するためや炭素析出を防止するために水蒸気の一部を燃焼室に導入することが行われる。水蒸気は通常酸素含有ガス又は炭化水素と混合して供給されるが、原料の炭化水素の一部を燃焼室に導入する場合には、酸素含有ガスと炭化水素を同時に反応器の頂部より導入して予め部分酸化を行い、一次改質ガスと混合する方法と、一次改質ガスも同時に反応器の頂部より導入して部分酸化を行う方法がある。これらの燃焼室に導入される酸素含有ガスおよび水蒸気は、断熱リホーマーの熱収支上でできるだけ予熱して供給することが好ましく、通常300～500℃で供給される。

【0016】燃焼室の温度はこれらの供給温度や酸素含有ガスの供給量等により異なるが、通常1300～1600℃であり、燃焼室は耐火断熱材により内装される。本発明の反応器では反応器の上部に燃焼室を有するので、酸素含有ガスの供給が容易である。燃焼室の下には二次改質触媒が充填されており二次改質反応が行われる。二次改質触媒には通常ニッケル系、或いは白金系触媒が用いられ、900～1100℃で反応が行われる。この触媒層は下向きにガスが通過するのでガスの流速を高めることがで

き、塔径を小さくできるので大型化装置上有利であり、また温度分布の均一化を図ることができる。

【0017】本発明において二次改質触媒層からの二次改質ガスはペロー管を用いて一次改質反応管群からなる熱交換室の下部に供給される。ペロー管を用いるので一次改質反応管の管板等とのシールを溶接による固定方式で行うことができ、反応器内部におけるガス漏れを回避することができる。なお本発明の反応器ではペロー部の設計温度はその表面温度を用いて 800℃程度とすることができ、反応器の内部の圧力差が小さいことから薄肉の金属によるペローを用いることができる。熱交換室の下部から供給された高温の二次改質ガスは一次改質反応管の外側を通過しながら熱交換が行われ、一次改質触媒を加熱する。この熱交換を効率良く行うために、通常この熱交換室には多数のパッフルプレートが設置される。二次改質ガスはこのようにして一次改質触媒の加熱に供された後、反応器の中部に有するノズルより排出される。

【0018】

【実施例】次に実施例により本発明の反応器を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。図1は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の内部の上昇管を通して燃焼室に導入し、反応器の頂部より酸素含有ガス及び原料炭化水素の一部を供給して部分酸化反応を行った後、一次改質ガスと混合する場合の説明図である。

【0019】原料の炭化水素および水蒸気の混合ガスは、反応器の中部に設けられた原料供給ノズル1より反応器に導入され、一次改質触媒の充填された一次改質反応管2に供給される。断熱リホーマー反応器は高温、高圧で反応が行われるので反応器の外殻3は強靱な鋼で製作され、内側は耐火断熱材で覆われており、反応器の下部は一次改質反応の熱交換室4となっている。該反応管では管外より二次改質ガスにより加熱されながら一次改質反応が行われ、次に一次改質ガス上昇管5を通過して反応器の上部にある燃焼室6に送られる。

【0020】燃焼室頂部の酸素含有ガス供給ノズル7から酸素含有ガスおよび原料炭化水素の一部が供給され、燃焼室の上部で部分酸化反応が行われた後、一次改質ガスと混合される。燃焼室の下には二次改質触媒層8が設置されており、二次改質反応が行われる。得られた二次改質ガスはペロー管9を通過して一次改質反応の熱交換室の下部に送られる。この熱交換室には熱交換の効率を高めるために、多数のパッフルプレート10が設置されている。二次改質ガスは熱交換室において一次改質反応の熱源に供された後、反応器の中部にある二次改質ガス出口ノズル11から排出され、次の工程に送られる。

【0021】なお二次改質ガスはペロー管は一次改質反応管の上部管板12にシール溶接されて固定されているが、ペローにより熱応力が回避される。また熱交換室の下部には該反応管の下部管板13があり、フロート型とな

っているもので、該反応管の熱応力が回避される。このような構造とすることにより、本発明の反応器は内部でのガス漏れのおそれを回避することができる。また図面には記載されていないが、燃焼室および一次改質反応管の上部管板の上部にマンホールを設置することにより、各触媒の充填、拔出や、点検、補修等を容易に行うことができ、本発明の反応器は大型装置のみならず、小型装置においても好適に用いることができる。

【0022】図2は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の内部の上昇管を通して燃焼室の頂部に導入して酸素含有ガスと混合して部分酸化反応を行う場合の説明図であり、反応器の中部および下部は図1と同様である。図2において一次改質ガスは上昇管5により燃焼室の頂部に導入され、酸素含有ガス供給ノズル7から酸素含有ガスと混合して部分酸化反応が行われた後、二次改質触媒層8に送られる。

【0023】図3は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の内部の上昇管および内壁煙道を通して燃焼室の頂部に導入して酸素含有ガスと混合して部分酸化反応を行う場合の説明図であり、反応器の中部および下部は図1と同様である。図3において一次改質ガスは上昇管5および燃焼室の内壁煙道14を通して燃焼室の頂部に導入され、酸素含有ガス供給ノズル7から酸素含有ガスと混合して部分酸化反応が行われた後、二次改質触媒層8に送られる。

【0024】図4は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の底部から取出し、外部配管を通して燃焼室の頂部に導入して酸素含有ガスと混合して部分酸化反応を行う場合の説明図であり、反応器の中部および下部は図1と同様である。図4において一次改質ガス出口ノズル15から外部配管16を通して燃焼室の頂部に導入され、酸素含有ガス供給ノズル7から酸素含有ガスと混合して部分酸化反応が行われた後、二次改質触媒層8に送られる。なお図2、図3、図4においても酸素含有ガスと共に原料炭化水素の一部を導入することができ、またこれに水蒸気を混入することもできる。

【0025】

【発明の効果】本発明の断熱リホーマー反応器は次のような特徴を有し、大型装置のみならず小型装置にも用いることができる。

- (1) 燃焼室が反応器の上部にあるので実施例に示された如く種々のパーナー構造にも対応でき、設計が容易である。
- (2) 一次改質触媒反応管および二次改質触媒層において反応ガスが下向きに流れるので触媒の流動化を懸念すること無しに線速を上げることができ、従って塔径を小さくできるので大型装置に有利である。
- (3) 二次改質ガスの下降管にペロー管を用いることにより反応器内部におけるガス漏れが回避され、高い反応成績が得られる。

7

8

【図面の簡単な説明】

【図1】 断面図

図1は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の内部の上昇管を通して燃焼室に導入し、反応器の頂部より酸素含有ガス及び原料炭化水素の一部を供給して部分酸化反応を行った後、一次改質ガスと混合する場合の構造例を示す説明図である。

【図2】 断面図

図2は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の内部の上昇管を通して燃焼室の頂部に導入して酸素含有ガスと混合して部分酸化反応を行う場合の構造例を示す説明図であり、反応器の上部を示す。反応器の中部および下部は図1と同様である。

【図3】 断面図

図3は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の内部の上昇管および内壁煙道を通して燃焼室の頂部に導入して酸素含有ガスと混合して部分酸化反応を行う場合の構造例を示す説明図であり、反応器の上部を示す。中部および下部は図1と同様である。

【図4】 断面図

図4は本発明の反応器において一次改質ガスを反応器の底部から取出し、外部配管を通して燃焼室の頂部に導入して酸素含有ガスと混合して部分酸化反応を行う場合の構造例を示す説明図であり、反応器の上部を示す。中部および下部は図1と同様である。

【符号の説明】

- 1 原料供給ノズル
- 2 一次改質反応管
- 3 反応器の外殻
- 4 一次改質反応の熱交換室
- 5 一次改質ガス上昇管
- 6 燃焼室
- 7 酸素含有ガス供給ノズル
- 8 二次改質触媒層
- 9 二次改質ガスはペロー管
- 10 パッフルプレート
- 11 二次改質ガス出口ノズル

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

